

**METHOD FOR PRODUCING DIALKYL CARBONATE**

**Patent number:** JP2004010571  
**Publication date:** 2004-01-15  
**Inventor:** NAKAMURA HIROYA; YAMAGISHI MASAHIKO  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
- international: **B01J35/10; C07C68/06; C07C69/96; C07B61/00; B01J35/00; C07C68/00; C07C69/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C68/06; B01J35/10; C07C69/96**  
- european:  
**Application number:** JP20020168805 20020610  
**Priority number(s):** JP20020168805 20020610

**Report a data error here**

**Abstract of JP2004010571**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a dialkyl carbonate on an industrial scale at a low cost by the transesterification reaction of a dialkylene carbonate with an alcohol in the presence of a solid catalyst having excellent catalytic activity and durability and hardly soluble in the reaction liquid.

**SOLUTION:** A dialkyl carbonate is produced by the transesterification reaction of an alkylene carbonate with an alcohol in the presence of a catalyst produced by supporting a metal oxide containing at least one kind of metal element selected from the group 4A element and group 4B elements of the short-form periodic table on a porous carrier.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10571

(P2004-10571A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C07C 68/06	C07C 68/06 A	4G069
B01J 35/10	B01J 35/10 3O1G	4H006
C07C 69/96	C07C 69/96 Z	4H039
// C07B 61/00	C07B 61/00 3O0	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-168805 (P2002-168805)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成14年6月10日 (2002. 6. 10)		三菱化学株式会社
			東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
		(74) 代理人	100086911
			弁理士 重野 剛
		(72) 発明者	中村 浩也
			三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
			式会社内
		(72) 発明者	山岸 昌彦
			三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
			式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアルキルカーボネートの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】ジアルキレンカーボネートとアルコールとを触媒の存在下にエステル交換反応させてジアルキルカーボネートを製造する方法において、触媒活性及び耐久性に優れ、かつ反応液に対して難溶解性の固体触媒を用いて工業的に有利にジアルキルカーボネートを製造する。

【解決手段】アルキレンカーボネートとアルコールとを触媒を用いたエステル交換反応に供してジアルキルカーボネートを製造するに当たり、触媒として、短周期型周期表の4A族元素及び4B族元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属酸化物を、多孔質担体に担持した担持触媒を用いる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

アルキレンカーボネートとアルコールとを、触媒を用いたエステル交換反応に供してジアルキルカーボネートを製造する方法において、  
該触媒として、短周期型周期表の4A族元素及び4B族元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属酸化物を、多孔質担体に担持してなる担持触媒を用いることを特徴とするジアルキルカーボネートの製造方法。

## 【請求項2】

該金属元素がジルコニウム、チタン及びスズよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のジアルキルカーボネートの製造方法。

10

## 【請求項3】

該多孔質担体が酸化アルミニウムを含む多孔質担体である請求項1又は2に記載のジアルキルカーボネートの製造方法。

## 【請求項4】

該担持触媒の金属酸化物の含有量が、該多孔質担体に対して1～20重量%である請求項1ないし3のいずれか1項に記載のジアルキルカーボネートの製造方法。

## 【請求項5】

該金属元素がジルコニウムである請求項2ないし4のいずれか1項に記載のジアルキルカーボネートの製造方法。

## 【請求項6】

該多孔質担体の比表面積が50～500m<sup>2</sup>/gで、細孔容積が0.2～2cc/gである請求項1ないし5のいずれか1項に記載のジアルキルカーボネートの製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ジアルキルカーボネートの製造方法に関する。詳しくは、特定の触媒を用いてアルキレンカーボネートとアルコールとをエステル交換反応させることにより、ジアルキルカーボネートを高収率で製造する方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ジアルキルカーボネートは樹脂、塗料などの溶剤、アルキル化剤或いはカーバメートの合成原料として有用な化合物である。

30

## 【0003】

従来、ジアルキルカーボネートを製造する方法としては、アルキレンカーボネートとアルコールとを原料とし、これらをエステル交換反応させる方法が知られている。このエステル交換反応は、次の二段階で進行する。即ち、第1の反応は、アルキレンカーボネートとアルコール1分子とがエステル交換する反応であり、第2の反応は、第1の反応生成物とアルコール1分子とがエステル交換反応して、ジアルキルカーボネートとアルキレングリコールが生成する反応である。

## 【0004】

この二段階の反応のうち、第1の反応は無触媒でも速やかに進行するが、第2の反応を速やかに効率的に進行させるには触媒が必要である。即ち、アルキレンカーボネートとアルコールから、ジアルキルカーボネートを収率良く得るためには、エステル交換触媒を用いる必要がある。

40

## 【0005】

このエステル交換触媒は、均一系触媒と不均一系触媒に分類される。

## 【0006】

均一系触媒としては、例えば、脂肪族3級アミン（特開昭51-122025号公報）、アルカリ金属又はアルカリ金属化合物（特開昭54-48715号公報）、タリウム化合物（特開昭54-48716号公報）、錫アルコキシド類（特開昭54-63023号公

50

報)、第4級ホスホニウム塩(特開昭56-10144号公報)等の提案がなされている。触媒として、これらの均一系触媒を使用する方法では、通常、生成物であるジアルキルカーボネートを単離するためには、分離操作として蒸留方法が採用されている。しかし、均一系触媒を用いた場合には、反応混合物と触媒との分離が困難であることや、蒸留中に触媒が存在するため逆平衡が起きやすくなりジアルキルカーボネートの選択率が低下すること等の欠点がある。

#### 【0007】

一方、不均一系触媒はこのような問題を解決するものであり、例えば、シリカ-チタニア固体酸触媒(特開昭54-125617号公報)、第4級アンモニウム塩を交換基として含有する強塩基性交換樹脂(特開昭63-238043号公報)、スルホン酸基やカルボン酸基を交換基として含有するカチオン交換樹脂(特開昭64-31737号公報)等が提案されている。しかし、これらの固体触媒系は耐熱性や長時間使用に当たっての安定性に問題があり、また触媒活性が十分でない等の問題がある。

#### 【0008】

また、アルカリ土類金属の塩基性化合物(特開平6-48993号公報)が提案されているが、この固体触媒は反応液への溶解性が大きいという問題がある。またジルコニウム、チタン、スズの酸化物(特開昭63-41432号公報)が提案されているが、本発明者らの実験により、これらは触媒活性が不十分であることが確認された。

#### 【0009】

また、擬ペーサイト構造を有するアルミナで残存OH基が反応活性を有することが報告されている(米国特許6207850B1)が、本発明者らの実験では残存OH基が同等に存在するアルミナを用いても実用に適應し得る十分な触媒活性を有していないことが判明した。

#### 【0010】

更には、周期律表第3B族金属の酸化物(特開平6-211751号公報)、酸化ビスマス(特開平8-59558号公報)、マンガノ酸化物(特開平8-59559号公報)触媒等が提案されているが、これらについては反応液への溶解性の問題が解決されていないことが、本発明者らの実験により確認された。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、ジアルキレンカーボネートとアルコールとを触媒の存在下にエステル交換反応させてジアルキルカーボネートを製造する方法において、上記従来の問題点を解決し、触媒活性及び耐久性に優れ、かつ反応液に対して難溶解性の固体触媒を用いて工業的に有利にジアルキルカーボネートを製造する方法を提供することにある。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ジルコニウム、チタン、スズ等の特定の金属酸化物を多孔質担体に担持した触媒を用いることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明に到達した。

#### 【0013】

即ち、本発明は、アルキレンカーボネートとアルコールとを触媒を用いたエステル交換反応に供してジアルキルカーボネートを製造する方法において、該触媒として短周期型周期表の4A族元素及び4B族元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属酸化物を、多孔質担体に担持した担持触媒を用いることを特徴とするジアルキルカーボネートの製造方法である。

#### 【0014】

本発明者らの実験により、アルキレンカーボネートとアルコールとのエステル交換反応系に、触媒として、上記特定の金属酸化物のみを使用した場合には、目的物収率が低いが、この金属酸化物を多孔質担体上に担持した触媒を使用した場合には、高収率で目的物が得られることが確認された。この理由の詳細は明らかではないが、多孔質担体上に上記特定

10

20

30

40

50

の金属酸化物を担持した場合、高分散が可能となって活性点の量的向上が図れるが、これだけでなく、何らかの質的向上効果が達成され、高収率で目的生成物が得られるものと考ええる。

#### 【0015】

本発明において、触媒の金属元素はジルコニウム、チタン及びスズよりなる群から選ばれる少なくとも1種、特にジルコニウムが好ましい。

#### 【0016】

また、多孔質担体としては酸化アルミニウムを含むものが好ましく、このような多孔質担体に対して、担持触媒の金属酸化物の含有量は1～20重量%であることが好ましい。

#### 【0017】

また、この多孔質担体は比表面積50～500m<sup>2</sup>/gで、細孔容積0.2～2cc/gであることが好ましい。

#### 【0018】

#### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明のジアルキルカーボネートの製造方法の実施の形態を詳細に説明する。

#### 【0019】

本発明において、原料となるアルキレンカーボネートの具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、スチレンカーボネート、3-メトキシ-1,2-プロピレンカーボネート、3-エトキシ-1,2-プロピレンカーボネート等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても良く、2種以上の混合物として用いても良い。アルキレンカーボネートとしては、これらうち、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが、入手しやすく有利である。

#### 【0020】

また、原料のアルコールの具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。中でも、炭素数が1～6の脂肪族アルコールが好ましく、反応性の観点から、メチルアルコール、エチルアルコールが好ましい。

#### 【0021】

本発明においては、このようなアルキレンカーボネートとアルコールとをエステル交換反応させるに当たり、触媒として、短周期型周期表4A族元素及び4B族元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属酸化物、好ましくは、ジルコニウム、チタン及びスズのうちの少なくとも1種の金属酸化物を、多孔質担体に担持した担持触媒を用いる。

#### 【0022】

これらの金属酸化物の原料としては、例えば硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、オキシ硝酸塩、塩基性炭酸塩、塩基性シュウ酸塩、水酸化物、オキシ水酸化物、塩化物、オキシ塩化物、超微粒子酸化物ゾルや、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、ブトキシド等のアルコキシドなどが用いられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。具体的な原料のいくつかを例示すれば、ジルコニウム酸化物の原料としては、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ジルコニウムブトキシド、ジルコノセンジクロリド、炭酸ジルコニウムアンモニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、ジルコニウム酸化物の超微粒子ゾルなどが、チタン酸化物の原料としては、四塩化チタン、硫酸チタン、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシド、シュウ酸チタンアンモニウム、チタン酸化物の超微粒子ゾルな

10

20

30

40

50

どが、スズ酸化物の原料としては、テトラブチルスズ、ジブチル酸化スズ、塩化スズ、硫酸スズ、酢酸スズ、酢酸トリフェニルスズ、スズ酸化物の超微粒子ソルなどが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0023】

担持触媒中の上記金属酸化物の含有量については、特に制限はないが、多孔質担体に対して1~20重量%が好ましく、より好ましくは5~15重量%である。金属酸化物の含有量が少な過ぎる場合は、活性点を形成すると考えられる金属酸化物の含有率が低く十分な活性が得られないと考えられ、また、多過ぎる場合は、金属酸化物の分散が十分でなく、所望の活性が得られず、金属酸化物の凝集による細孔の閉塞等によっても十分な活性が得られないと考えられる。

【0024】

本発明で用いる多孔質担体としては、上記のエステル交換反応を阻害しないものであれば良く、特に制限はないが、例えばシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカーアルミナ、ジルコニア-チタニア、シリカ-ジルコニア、アルミナ-チタニア、シリカ-チタニア、アルミナ-ジルコニアなどの無機担体、カオリナイト、ハロイサイト、クリソタイル、モンモリロナイト、パイテライト、サボナイト、ヘクソライト、ソーコナイト、白雲母、金雲母、黒雲母、ハイドロタルサイト、タルクなどの粘土鉱物などが挙げられる。多孔質担体としては、入手のしやすさ等を考慮するとシリカ、アルミナが好ましく、特にアルミナが好適であると考えられる。

【0025】

本発明で用いる多孔質担体の比表面積については特に制限はないが、 $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。多孔質担体の比表面積が小さ過ぎる場合には、活性点を形成すると考えられる金属酸化物の分散が十分でなく、十分な触媒活性が得られないことが考えられ、逆に大き過ぎる場合は、平均細孔径が小さくなり、反応の際、細孔内の拡散が十分に起こらないために活性が低下することが考えられる。

【0026】

また、本発明で用いる多孔質担体の細孔容積については特に制限はないが、 $0.2 \sim 2 \text{ cc/g}$ が好ましく、より好ましくは $0.4 \sim 1.6 \text{ cc/g}$ である。即ち、担持触媒への金属酸化物の担持を実施するに際し、通常、金属酸化物の原料溶液を用いるため、多孔質担体の細孔容積が小さ過ぎる場合は溶液中の原料の溶解度の制限から十分な担持量が得られないという問題が生じ、逆に細孔容積が大き過ぎると多孔質担体の破壊強度が弱くなり実用に適さないと考えられる。

【0027】

本発明に用いる多孔質担体の形状については特に制限はなく、粒径 $100 \mu\text{m}$ 程度の微粉状であっても、球形、円柱状又は他の任意の成形物或いは造粒物としたものであっても良いが、反応時の通液性を考慮すると、成形物或いは造粒物であることが望ましい。

【0028】

本発明に用いられる担持触媒を調製する方法としては、従来から知られている方法、例えば、

(a) 前記金属酸化物原料を水性溶媒又は有機溶媒に溶解させ、これを使用する多孔質担体中含浸させた後、適宜熱処理をして乾燥或いは焼成する方法

(b) 金属酸化物原料として無機酸塩を用いた場合には、この原料塩を水性溶媒又は有機溶媒に溶解させ、これを使用する多孔質担体中含浸させてから、アルカリを添加して担体上に金属水酸化物として沈着させた後、適宜熱処理をして乾燥或いは焼成する方法

(c) 金属酸化物原料としてアルコキシドを用いた場合には、これを多孔質担体中含浸させた後、水を加えて担体上に金属水酸化物として沈着させ、その後適宜熱処理をして乾燥或いは焼成する方法

などを採用することができる。

【0029】

次に、このような担持触媒を用いて、本発明方法に従って、エステル交換反応を行う際の反応条件について説明する。

【0030】

原料のアルキレンカーボネートとアルコールとのモル比は、特に制限はないが、アルキレンカーボネートに対するアルコールのモル比が大き過ぎると回収する必要があるアルコールの量が過大となり、また小さ過ぎるとアルキレンカーボネートの転化率が低くなるため、アルキレンカーボネートに対するアルコールのモル比は、1～20の範囲で選ぶのが好ましい。

【0031】

前記担持触媒の使用量は特に制限はないが、反応を回分式で行う場合には、通常、原料（即ち、アルキレンカーボネートとアルコールとの合計重量）に対して好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは1～15重量%の範囲である。

【0032】

反応時間は、原料のアルキレンカーボネート、アルコールの種類及び両者のモル比、反応温度、触媒使用量、反応方法等により異なるが、通常は、0.2～20時間、好ましくは0.5～5時間の範囲である。

【0033】

反応方法としては、反応を回分式で行う場合には、所定量の原料及び触媒を反応器に仕込み、反応器内を窒素置換した後、加熱、加圧して所定時間反応させる方法が一般的である。反応を連続式で行う場合には、一定温度に保たれた反応器に、アルキレンカーボネートとアルコールのモル比を一定にした混合溶液を連続して供給すると共に、生成したジアルキルカーボネートを未反応原料との混合溶液として、反応器から連続的に抜き出す方法が一般的である。

【0034】

使用する反応器は、触媒の形状として粉末状の触媒を用いる場合は、触媒を供給原料の混合溶液中に懸濁させて触媒を連続的に供給する懸濁床式が、触媒の形状として成形物或いは造粒物を用いる場合は、充填した管型反応器を用いる固定床式が一般的である。この際の通液条件は、触媒に対する液時空間速度（LHSV）で表すと、通常は0.1～50/h、より好ましくは0.2～10/hの範囲を採用することができる。

【0035】

反応温度は、特に制限はないが、通常50～300℃の範囲が好ましく、より好ましくは100～200℃の範囲である。この範囲よりも反応温度が低い場合には反応速度が低下し、逆に高い場合には副反応が促進されるため、いずれも好ましくない。また、反応圧力は、特に制限はないが、通常0.1～20MPaの範囲が好ましく、より好ましくは常圧から2MPaの範囲である。

【0036】

【実施例】

以下に、本発明を実施例及び比較例に基づいて更に具体的に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、以下の記載例に限られるものではない。なお、以下の例で、反応生成物の定量は、ガスクロマトグラフィー法を行い、転化率及び収率は以下の式により求めた。

【0037】

【数1】

アルキレンカーボネート転化率 (モル%)

$$= \left[ 1 - \frac{\text{回収されたアルキレンカーボネートのモル数}}{\text{供給したアルキレンカーボネートのモル数}} \right] \times 100$$

ジアルキルカーボネート収率 (モル%)

$$= \frac{\text{生成したジアルキルカーボネートのモル数}}{\text{供給したアルキレンカーボネートのモル数}} \times 100$$

10

アルキレングリコール収率 (モル%)

$$= \frac{\text{生成したアルキレングリコールのモル数}}{\text{供給したアルキレンカーボネートのモル数}} \times 100$$

20

#### 【0038】

##### 実施例1

炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液 (日本軽金属製「Baccote 20」 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ として20重量%含有) 50gを純水にて希釈し、140mLの水溶液を得た。次に、この水溶液を、平均粒径1.6mm径の $\gamma$ -アルミナ担体 (日揮ユニバーサル製「NST-5」比表面積=186 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積=0.96 $\text{cc}/\text{g}$ ) 100gに含浸させた後、ロータリーエバポレータ容器内にこれに移し、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 状態で室温大気圧下で30分処理し、その後室温減圧下1333Paにて30分処理した後、更に $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 状態で、80℃減圧下1333Paにて1時間乾燥処理を施した。最後に、ロータリーエバポレータ容器内より上記乾燥粒子を取り出し、焼成炉内にて空気流通下120℃にて3時間、更に400℃にて3時間焼成処理を行って担持触媒を得た。この担持触媒中の $\gamma$ -アルミナ担体に対する $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量は8.0重量%であった。

30

#### 【0039】

なお、本実施例にて用いた $\gamma$ -アルミナ担体 (NST-5) について、以下に示した条件にて固体 $^1\text{H}$ -NMRによりOH基の含有率を測定したところ4.2重量%であった。

#### 【0040】

[固体 $^1\text{H}$ -NMRによるOH含有量測定]

#### 【0041】

(測定法)

試料調製方法： $\gamma$ -アルミナ担体を乳鉢で粉砕し、150℃のオイルバスで12時間加熱減圧乾燥処理した。室温に冷却後、グローブボックス中窒素雰囲気下で試料管に充填した。OH量は $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液の $^1\text{H}$ -NMRスペクトルの積分強度を基準に求めた。 $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 比は83.8/16.2である。本測定では $\text{D}_2\text{O}$ :839.9mg、 $\text{H}_2\text{O}$ :159.9mgを秤量して、 $\text{H}_2\text{O}$ が16.0%の溶液を調製して測定に用いた。

40

#### 【0042】

(測定条件)

装置：Bruker製「MSL-300」

プローブ：4mm $\Phi$ CP/MAS用プローブ

測定法： $^1\text{H}$ -シングルパルス法

50



試料回転数：10 kHz

パルス幅：2.7  $\mu$ s (フリップ角 90°)

待ち時間：30 秒

積算回数：128 回

観測幅：100 kHz

(バックグラウンド由来の信号を減算した後、積分処理を行った。面積にはスピニングサイドバンドも含めた。)

#### 【0043】

製造された担持触媒 120 cc を、内径 25 mm のステンレス鋼製流動浴槽ジャケット付反応管に充填し、エチレンカーボネート (EC) とメタノールとをモル比 1 対 2 で混合した原料溶液を、定量ポンプにより液時空間速度 1/h にて通液した。次いで圧力を 1.96 MPa に設定し、触媒層内の温度がそれぞれ 110℃、130℃及び 150℃になるように流動浴槽温度を制御し、反応を実施した。各温度において反応器内温度が所定温度で安定してから 6 時間経過時の反応液を採取して、生成物の定量及び溶出金属量の定量を実施した。

10

#### 【0044】

このときのエチレンカーボネート転化率 (EC 転化率)、ジメチルカーボネート収率 (DMC 収率)、エチレングリコール収率 (EG 収率) 及び溶出金属量を表 1 に示した。

#### 【0045】

また、これらの温度依存性データよりジメチルカーボネート生成反応の活性化エネルギーを算出したところ、4918 cal/mol であった。

20

#### 【0046】

##### 比較例 1

水酸化ジルコニウム粉末 (新日本金属化学製「Z-999」) 100 g とアルミナ粉末 (住友化学製「AKP-50」) 788 g とを微結晶セルローズ (旭化成製「アビセル TG-101」) 44 g 及び純水 250 g を添加してからニーダー内にて 2 時間混練した後、押し出し成形にて直径 8 mm の円柱成形体を得た。この成形体を焼成炉内にて空気流通下 120℃にて 3 時間、更に 400℃にて 3 時間焼成処理を行って触媒を得た。なお、この触媒の ZrO<sub>2</sub> 含有量は 8.9 重量% であった。

#### 【0047】

上記調製触媒を実施例 1 と同様の方法で反応させた際の、各反応温度での反応液から得られた EC 転化率、DMC 収率、EG 収率及び溶出金属量を表 1 に示した。

30

#### 【0048】

また、これらの温度依存性データよりジメチルカーボネート生成反応の活性化エネルギーを算出したところ、8824 cal/mol であった。

#### 【0049】

##### 比較例 2

充填触媒として  $\gamma$ -アルミナ担体 (日揮ユニバーサル製「NST-5」) のみを用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法で反応を実施した。このときの各反応温度での反応液から得られた EC 転化率、DMC 収率、EG 収率及び溶出金属量を表 1 に示した。

40

#### 【0050】

また、これらの温度依存性データよりジメチルカーボネート生成反応の活性化エネルギーを算出したところ、8746 cal/mol であった。

#### 【0051】

##### 比較例 3

硝酸イットリウム 6 水和物 258 g と硝酸コバルト 6 水和物 196 g を 1.34 l の純水に溶解し、予め 7 l の槽に仕込み、溶解させた後、12 重量% 重炭酸アンモニウム水溶液 4.4 k g 中に約 0.5 分かけて滴下した。得られた沈殿物を含むスラリーを加圧過し、純水で洗浄した後、120℃にて 12 時間乾燥し、触媒前駆体 196 g を得た。この触媒前駆体 100 重量部に水 40 重量部を加え、加熱混練してスラリー状とした後

50

、真空押し出し成形器にて直径4mmの円柱成形体を得た。この成形体を120℃にて一晩乾燥し、続いて600℃の温度で3時間焼成し、触媒を得た。得られた触媒の金属原子比はイットリウム：コバルトが1：1であった。

【0052】

上記調製触媒を用いて、実施例1と同様の方法で140℃で反応させた際の反応液から得られたEC転化率、DMC収率、EG収率及び溶出金属量を表1に示した。

【0053】

【表1】

	反応温度 (℃)	EC転化率 (モル%)	DMC収率 (モル%)	EG収率 (モル%)	金属溶出量 (wtppm)
実施例1	110	42.9	16.0	15.8	<0.1-Zr、<0.1-Al
	130	44.9	23.7	21.7	<0.1-Zr、<0.1-Al
	150	46.2	29.4	30.7	<0.1-Zr、<0.1-Al
比較例1	110	32.7	5.4	5.0	<0.1-Zr、<0.1-Al
	130	32.3	10.7	9.4	<0.1-Zr、<0.1-Al
	150	33.7	15.8	15.4	<0.1-Zr、<0.1-Al
比較例2	110	39.1	5.9	5.6	<0.1-Al
	130	41.8	13.1	12.5	<0.1-Al
	150	38.6	17.4	16.8	<0.1-Al
比較例3	140	43.5	30.3	38.3	61- Co、86- Y

【0054】

表1より、本発明によれば、高い転化率及び収率で、ジアルキルカーボネートを効率的に製造することができることが分かる。

【0055】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明のジアルキルカーボネートの製造方法によれば、アルキレンカーボネートとアルコールからジアルキルカーボネートへのエステル交換反応が速やかに進行し、しかも触媒成分が反応液に不溶であることから、反応液と触媒との分離が容易であり、均一系触媒でみられる蒸留工程での残存触媒による逆反応、分解、重合反応などによる収率低下も防止することができる。

本発明は、各種溶剤や合成原料等として工業的に有用なジアルキルカーボネートを効率的に生産することを可能とし、産業の発展に貢献するものである。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B BA05B BC22A BC50A BC51A CB61 DA05  
EA02Y EC02X EC03X EC03Y EC06X EC07X EC07Y EC08X EC22Y FA01  
FA02 FB14 FB30 FB57 FC08  
4H006 AA02 AC48 BA10 BA11 BA55 BA56 KA58  
4H039 CA66 CH70